

P)



A0

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 196 01 922 A 1

51 Int. Cl.⁶:
C 03 C 3/085
C 03 C 3/089
G 09 F 9/35

21 Aktenzeichen: 196 01 922.2
22 Anmeldetag: 13. 1. 96
43 Offenlegungstag: 17. 7. 97

DE 196 01 922 A 1

71 Anmelder:
Watzke, Eckhart, Dipl.-Ing., 07749 Jena, DE

72 Erfinder:
gleich Anmelder

54 Zinn- und zirkonoxidhaltige, alkalifreie Erdalkali-Alumo-Borosilicatgläser und deren Verwendung

57 Es werden zinn- und zirkonoxidhaltige, alkalifreie Erdalkali-Alumo-Borosilicatgläser hoher chemischer Oberflächenhomogenität und hoher Kristallisationsstabilität mit niedriger thermischer Ausdehnung, hoher thermischer und chemischer Beständigkeit, geringer Dichte und relativ geringer Schmelz- und Verarbeitungviskosität beschrieben, die folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) besitzen:

SiO₂ 50-65, Al₂O₃ 10-20, B₂O₃ 5-15, MgO 0-10, CaO 0-20, SrO 0-20, BaO 0-20, ZnO 0-10, La₂O₃ 0-10, Nb₂O₅ 0-10, Ta₂O₅ 0-10, TiO₂ 0-10, SnO 0,01-1 und ZrO₂ 0,1-2.

Die erfindungsgemäßen Gläser können allgemein als Substrate, vorrangig jedoch als Substrate für flat panel displays, die in der Computerindustrie z. B. als Flüssigkristallanzeigen (LCD) mit aktiver Matrix oder in der Photovoltaik als Dünnschichtsolarzellen ausgeführt werden, aber auch als Substrate für Farbfilter, Sensoren und andere optische oder Dünnschichtüberzüge bzw. als Masken verwendet werden.

DE 196 01 922 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind chemisch oberflächenhomogene, kristallisationsstabile zinn- und zirkonoxidhaltige, alkalifreie Erdalkali-Alumo-Borosilicatgläser mit niedriger thermischer Ausdehnung, hoher thermischer und chemischer Beständigkeit, geringer Dichte und relativ geringer Schmelz- und Verarbeitungsviskosität.

Die erfindungsgemäßen Gläser können allgemein als Substrate, vorrangig jedoch als Substrate für flat panel displays — in der Computerindustrie z. B. als Flüssigkristallanzeigen (LCD) mit aktiver Matrix oder in der Photovoltaik als Dünnschichtsolarzellen — aber auch als Substrate für Farbfilter, Sensoren und andere optische oder Dünnschichtüberzüge bzw. als Masken verwendet werden.

Flat panel displays werden nach der "thin film transistor (TFT) technology", die z. B. mit amorphen Si Schichten — (a-Si) TFT — oder mit polykristallinen Si Schichten — (poly-Si) TFT — ausgeführt werden kann, hergestellt. Besonders hohe Anforderungen werden an spezielle physikalisch chemische Eigenschaften und an die Fertigungskosten der Substratgläser gestellt, wenn sie zur Ausrüstung leistungsfähiger Computer mit LCD mit aktiver Matrix — active matrix LCD's (AMLCD) — verwendet werden sollen. [Yukawa, T.; u. a.: Science and Technology of New Glasses, ed. by Sakka, S. and Soga, N.; pp. 71—82, Tokyo, 1991.]

Das gleiche gilt bei der Herstellung effizienter, kostengünstiger photovoltaischer Dünnschichtzellen (Dünnschichtsolarzellen), für die ebenfalls Glassubstrate benötigt werden, die neben einem niedrigen Herstellungspreis hohe chemische und mechanische Stabilität, eine ähnliche thermische Ausdehnung wie Si, gute Transparenz und elektrische Isolationseigenschaften besitzen müssen.

Dabei ist ebenfalls ganz wesentlich, daß z. B. eine angestrebte Abscheidung von polykristallinem Si auf dem Glassubstrat maßgeblich durch die Prozeßtemperatur und Prozeßdauer und damit durch die thermische Belastbarkeit des Glases bestimmt wird.

Zur Gruppe der Niedertemperatur-Substrate, die für maximale Prozeßtemperaturen von weniger als 1000°C eingesetzt werden, gehören u. a. die oxidischen Mehrkomponentengläser. Die Verwendung dieser Gläser ist oft mit technologischen Schwierigkeiten verbunden, da die Prozeßtemperatur relativ niedrig gehalten werden muß, um eine Verformungen des Glases zu vermeiden.

Z. B. wird die Lösungszüchtung von Si auf Glassubstraten unter Verwendung von Sn-Legierungen zur Reduktion der SiO₂-Oberfläche durchgeführt. Eine Erhöhung der Flächenbedeckung des Glases durch Si wird durch Quasi-Rheotaxie erreicht, die durch die Abscheidung nahe der Erweichungstemperatur des Glases möglich wird. Zur Realisierung vorteilhafter Korngrößen und Abscheideraten werden dabei hohe Wachstumstemperaturen angestrebt, so daß auch hierfür Gläser mit hohen Erweichungstemperaturen (SP) benötigt werden.

Da für Dünnschichtsolarzellen ein großes Wirkungsgrad-Potential nachgewiesen worden ist, müssen Niedertemperatur-Glassubstrate mit erhöhter thermischer Belastbarkeit bereitgestellt werden, um kostengünstige Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden realisieren zu können [Bergmann, R.; Werner, J. H.: Sonderdruck aus dgkk-Mitteilungsblatt Nr. 59 / Mai 1994.]

LCD Substratgläser werden gemäß dem Stand der Technik aus dem System SiO₂ — Al₂O₃ — MgO — CaO — SrO — BaO — ZnO abgeleitet und müssen zusätzlich relativ große Mengen B₂O₃ enthalten, wenn sie kostengünstig als Präzisions-Flachglas nach modernen Verfahren aus der Schmelze gezogen werden sollen.

Aus den Erfahrungen, die z. B. mit den kommerziellen alkalifreien oxidischen Mehrkomponentensubstratgläsern NA-45, NA-35 (HOYA), Code 1729, 1733, 1737, 7059 (CORNING), AF45 (SCHOTT), AN (ASAHI), OA2 (NEG) und während vieler Glasentwicklungsarbeiten gemacht worden sind, kann man ableiten, daß alkalifreie Präzisions-Flachgläser folgende gebrauchswert- bzw. herstellungsbedingte Eigenschaften besitzen sollen:

1. niedrige thermische Ausdehnung von $\alpha_{20/300} < 4,0 \times 10^{-6} \times K^{-1}$ (mit ca. $3,7 \times 10^{-6} \times K^{-1}$ etwa der Ausdehnung von Silizium angepaßt)
2. hoher Strain Point StP (unterer Kühlpunkt) $> 650^\circ C$
3. hoher Annealing Point AP (oberer Kühlpunkt) $> 700^\circ C$
4. hoher Softening Point SP (Erweichungspunkt) $> 930^\circ C$
5. relativ niedriger Working Point WP (Verarbeitungspunkt) $< 1350^\circ C$
6. relativ niedrige Schmelztemperaturen $< 1600/1650^\circ C$
7. geringe Dichte $\rho \leq 2,6 \text{ g/cm}^3$
8. hohe Beständigkeit gegenüber dem Einwirken von Atmosphärien und verschiedener chemischer Agentien wie z. B. H₂O, HCl, H₂SO₄, HF, NH₄F, HF—NH₄F, HF—HNO₃, HNO₃ und NaOH
9. hohe Kristallisationsstabilität im interessierenden Schmelz- und Verarbeitungsbereich
10. hohe chemische Oberflächenhomogenität.

Besonders hohe Anforderungen werden an die thermische Beständigkeit des Glases gestellt, wenn es z. B. als Substrat für die (poly-Si) TFT Herstellung verwendet werden soll. Die erforderlichen hohen Verformungstemperaturen und das angestrebte geringe Schrumpfen des Glases bei extremen Abkühlbedingungen werden durch eine geringe thermische Ausdehnung und hohe StP, AP und SP realisiert.

Zur kostengünstigen Fertigung der o.g. Substratgläser als Präzisions-Flachglas müssen moderne Flachglasherstellungsverfahren wie z. B. das Floatverfahren oder die "overflow down draw sheet forming technology" angewendet werden, die prinzipiell Gläser mit hoher bzw. extrem hoher Kristallisationsstabilität im interessierenden Schmelz- und Verarbeitungsbereich erfordern, die gleichzeitig sehr homogen und mit hoher geometrischer Präzision herstellbar sein müssen.

Die Anwendung solcher Verfahren kann noch effektiver gestaltet werden, wenn zusätzlich — wie nachfolgend beschrieben — spezielle verfahrenstechnisch bedingte Besonderheiten berücksichtigt werden.

Beim Floatverfahren wird das Glasband über in Zinnbad bewegt, so daß eine relativ große Zinnmenge durch

direkten Kontakt in die untere Glasbandoberfläche und eine kleinere Menge durch den Zinndampf der Floatkammer in die obere Glasbandoberfläche diffundiert. Das Zinn dringt als Zinnoxid (SnO/SnO_2 bis zu ca. 30 μm in die untere Oberfläche und bis zu ca. 5 μm in die obere Oberfläche ein; das Verhältnis der Zinnoxidgehalte der Oberflächen wurde dabei mit etwa 1 zu 0,1 bestimmt. Die so entstehenden Zinnoxiddiffusionsprofile sind auf beiden Seiten des Glasbandes unterschiedlich und ändern sich auf jeder Seite in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen des Glasbandes (Temperatur, Ziehgeschwindigkeit usw.).

Durch diese Zinndiffusionen entstehen beim Floatverfahren zwei Oberflächen, die in ihren chemischen Zusammensetzungen mehr oder weniger schwankend von der des "inneren Glasbandes" abweichen [Karim, M.; Holland, D.: Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 68 C1 (1995) 265–270.]

Inhomogene und zu hoch zinnoxidhaltige Glasbandoberflächen können jedoch schwerwiegende Störungen beim Ziehprozeß und der Weiterverarbeitung des Flachglases — z. B. beim Aufbringen von polykristallinen Si-Schichten — verursachen oder das Aufbringen von Schichten gänzlich unmöglich machen.

Andererseits können jedoch kleine, homogen an der Oberfläche verteilte Zinnoxidmengen ($\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ —, besonders aber Sn^{2+}) das Wachsen, Aufbringen oder Haften von Oberflächenschichten begünstigen.

Kommerzielle alkalifreie Substratgläser und alkalifreie Substratgläser wie sie z. B. in den Patentschriften

US 3.310.413; US 3.496.401; US 3.978.362;
US 4.180.618; US 4.409.337; US 4.634.683;
US 4.634.684; US 4.824.808; US 4.994.415;
US 5.116.787; US 5.116.788; US 5.116.789;
US 5.244.847; US 5.326.730; US 5.348.916;
US 5.374.595; EP 0 559 389; DE 38 08 573

beschrieben werden, genügen den oben diskutierten Anforderungen nicht.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung chemisch oberflächenhomogener, kristallisationsstabiler, alkalifreier Erdalkali-Alumo-Borosilicatgläser mit niedriger thermischer Ausdehnung, hoher thermischer und chemischer Beständigkeit, geringer Dichte und relativ geringer Schmelz- und Verarbeitungsviskosität.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch das in Anspruch 1 beschriebene Glas, das gewisse Mengen an Zinnoxid und Zirkonoxid enthält, gelöst.

Im Bereich der Zusammensetzung (Gew.-% auf Oxidbasis) SiO_2 50–65, Al_2O_3 10–20, B_2O_3 5–15, MgO 0–10, CaO 0–20, SrO 0–20, BaO 0–20, ZnO 0–10, La_2O_3 0–10, Nb_2O_5 0–10, Ta_2O_5 0–10, TiO_2 0–10, Ce_2O_3 0–5, Sc_2O_3 0–5, Y_2O_3 0–5, MoO_3 0–5, WO_3 0–5, CdO 0–5, Ga_2O_3 0–5, Gd_2O_3 0–5, PbO 0–5, P_2O_5 0–5, As_2O_3 0–5, Sb_2O_3 0–5, Fluoride 0–5, Halogenide 0–5, SnO 0,01–1 und ZrO_2 0,1–2 können Gläser mit hoher chemischer Oberflächenhomogenität und hoher Kristallisationsstabilität, mit niedriger thermischer Ausdehnung, hoher thermischer und chemischer Beständigkeit, geringer Dichte und relativ geringer Schmelz- und Verarbeitungsviskosität erschmolzen werden.

Bevorzugt ist folgender Zusammensetzungsbereich (Gew.-% auf Oxidbasis): SiO_2 53–63, Al_2O_3 12–20, B_2O_3 5–15, MgO 0–5, CaO 2–10, SrO 0–10, BaO 3–15, SnO 0,01–1 und ZrO_2 0,1–1.

Besonders bevorzugt ist folgender Zusammensetzungsbereich (Gew.-% auf Oxidbasis): SiO_2 55–63, Al_2O_3 13–17, B_2O_3 8–13, MgO 0–3, CaO 2–6, SrO 1–6, BaO 4–12, SnO 0,01–0,5 und ZrO_2 0,1–1.

Es wurde gefunden, daß schon geringe Zusätze von SnO die chemische Oberflächenhomogenität des Glases verbessern.

Diese Verbesserung kann zwanglos mit dem SnO/SnO_2 Gehalt des kompakten Glases und den dadurch veränderten Konzentrationsprofilen bzw. den verringerten Konzentrationsschwankungen des SnO/SnO_2 Gehaltes der Glasoberflächen erklärt werden.

Es wurde weiterhin gefunden, daß beim gleichzeitigen Einführen definierter geringer Mengen von SnO und ZrO_2 die Gläser sehr gute Kristallisationsbeständigkeiten besitzen.

Das ist überraschend, da beobachtet wurde, daß beide Komponenten die Kristallisationsneigung des Glases im vorliegenden System erhöhen, wenn sie einzeln zugesetzt werden.

Der Einzelzusatz von SnO erhöht nachteiligerweise die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten (bei etwa unverändertem Kristallisationsbereich) und der Einzelzusatz von ZrO_2 vergrößert nachteiligerweise den Kristallisationsbereich (bei etwa unveränderten Kristallwachstumsgeschwindigkeiten) des Glases.

Bei gleichzeitigem Zusatz definierter Anteile von SnO und ZrO_2 wurden diese Negativwirkungen nicht beobachtet.

Das Einführen von SnO und ZrO_2 muß jedoch auf 0,01–1 Gew.-% bzw. 0,1–2 Gew.-% oder u. U. auf SnO Gehalte von 0,01–0,5 Gew.-% und ZrO_2 Gehalte von 0,01–1 Gew.-% beschränkt werden.

Dabei soll das Verhältnis SnO zu ZrO_2 in Abhängigkeit von der Grundglaszusammensetzung vorzugsweise $\leq 0,5$ bzw. $\leq 0,3$ betragen. Die optimalen Zusatzmengen müssen für die unterschiedlichen Glaszusammensetzungen empirisch ermittelt werden.

Das erfindungsgemäße gleichzeitige Einbringen von SnO und ZrO_2 in das Glas erhöht außerdem die thermische und chemische Beständigkeit des Glases.

In der Patentliteratur wird verschiedentlich die Verwendung von ZrO_2 in LCD Gläser erwähnt, ohne daß Aussagen zur Beeinflussung der Kristallisationseigenschaften gemacht werden. Das ZrO_2 soll z. B. gemäß US 5.244.847 oder gemäß US 5.348.916 der Verbesserung der Schmelz-, Läuter- und Formgebungseigenschaften dienen.

Nach den Angaben der Patentschrift US 5.326.730 verursacht das ZrO_2 jedoch in LCD Gläsern mit geringen B_2O_3 Gehalten von ≤ 5 Gew.-% eine Verringerung der thermischen Ausdehnung und gleichzeitig nachteiligerweise die Erhöhung der Liquidustemperatur bzw. verursacht das ZrO_2 eine Erhöhung des StP (Strain Point),

ohne die Liquidustemperatur zu verändern.

Aussagen zur Wirkung von ZrO_2 in LCD Gläsern mit für moderne Schmelzverfahren erforderlich erhöhten B_2O_3 Gehalten von 5—15 Gew.-% liegen nicht vor.

Versuche mit der Glaskomponente SnO bzw. Überlegungen das SnO gleichzeitig mit der Komponente ZrO_2 einzubringen, sind nicht bekannt.

Ausführungsbeispiele

Tabelle 1

Erfindungsgemäße Glaszusammensetzungen und Glaseigenschaften

Glaszusammensetzungen in Gew.-%

Glasbezeichnung

1

2

3

 SiO_2

57,0

58,0

61,0

 Al_2O_3

15,6

16,0

14,0

 B_2O_3

11,5

9,0

10,0

 MgO

1,5

1,0

1,5

 CaO

4,0

4,0

4,0

 SrO

3,7

2,0

4,0

 BaO

5,5

9,5

5,3

 SnO

0,5

0,1

0,01

 ZrO_2

0,5

0,3

0,2

 Sb_2O_3

0,2

0,1

0,0

Summe

100,0

100,0

100,01

 α 20/300 $(10^{-6} \times K^{-1})$

3,7

3,7

3,7

 ρ (g/cm^3)

2,6

2,5

2,5

unterer Kühlpunkt / StP

 $(^{\circ}C)$

655

675

670

oberer Kühlpunkt / AP

 $(^{\circ}C)$

705

735

725

Erweichungspunkt / SP

 $(^{\circ}C)$

935

975

975

Die Gläser sind bei relativ geringen Temperaturen von 1600—1650°C zu erschmelzen und bei ebenfalls relativ geringen Temperaturen zu verarbeiten. Der Verarbeitungspunkt/WP von Glas 3 beträgt z. B. 1315°C. Die chemische Resistenz der Gläser gegenüber Atmosphärien, Wasser, Säuren und Laugen ist sehr hoch.

Die Gläser sind sehr kristallisationsstabil. Auf eine Wiedergabe der Kristallisationseigenschaften wird jedoch verzichtet, da die Volumenkristallisation sehr gering und damit nicht entscheidend für Produktionsfehler ist. Die bedeutungsvolle Produktionsstörquelle "Oberflächenkristallisation" ist bei diesen Gläsern jedoch stark von den individuellen Schmelz- und Untersuchungsbedingungen abhängig. So ergeben sich z. B. merkliche Unterschiede bei der Beobachtung von Einzelkristallen in getemperten Proben von schmelzen, die in keramischen Tiegeln oder in Platintiegeln durchgeführt worden sind.

Die Gläser sind transparent und elektrisch gut isolierend.

Die Glasrohstoffe wurden in herkömmlicher Weise als SiO_2 , $Al(OH)_3$, H_3BO_3 , die Erdalkalioxide als Karbonate und die übrigen Komponenten als Oxide ausgewählt, homogenisiert, im elektrischen Laborofen erschmolzen und anschließend abgekühlt.

Den Gläsern können übliche Läutermittel oder die Glaseigenschaften weiter modifizierende bekannte Komponenten zugesetzt werden.

Das Zinnoxid wird in bestimmten Anwendungsfällen als zweiwertige Organozinnverbindung in das Gemenge eingeführt.

Patentansprüche

1. Zinn- und zirkonoxidhaltige, alkalifreie Erdalkali-Alumino-Borosilicatgläser hoher chemischer Oberflächenhomogenität und hoher Kristallisationsstabilität mit niedriger thermischer Ausdehnung, hoher thermischer und chemischer Beständigkeit, geringer Dichte und relativ geringer Schmelz- und Verarbeitungviskosität, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-%, auf Oxidbasis) von

SiO ₂	50—65	
Al ₂ O ₃	10—20	
B ₂ O ₃	5—15	
SnO	0,01—1	
ZrO ₂	0,1—2	5
MgO	0—10	
CaO	0—20	
SrO	0—20	
BaO	0—20	10
ZnO	0—10	
La ₂ O ₃	0—10	
Nb ₂ O ₅	0—10	
Ta ₂ O ₅	0—10	
TiO ₂	0—10	15

2. Erdalkali-Alumo-Borosilicatgläser nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-%, auf Oxidbasis) von

SiO ₂	53—63	20
Al ₂ O ₃	12—20	
B ₂ O ₃	5—15	
MgO	0—5	
CaO	2—10	25
SrO	0—10	
BaO	3—15	
SnO	0,01—1	
ZrO ₂	0,1—1	30

3. Erdalkali-Alumo-Borosilicatgläser nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-%, auf Oxidbasis) von

SiO ₂	55—63	35
Al ₂ O ₃	13—17	
B ₂ O ₃	8—13	
MgO	0—3	
CaO	2—6	
SrO	1—6	40
BaO	4—12	
SnO	0,01—0,5	
ZrO ₂	0,1—1	45

4. Erdalkali-Alumo-Borosilicatgläser nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung zusätzlich in der Summe bis zu 5 Gew.-% der Komponenten Ce₂O₃, Sc₂O₃, Y₂O₃, MoO₃, WO₃, CdO, Ga₂O₃, Gd₂O₃, PbO, P₂O₅, As₂O₃, Sb₂O₃, Fluoride und Halogenide enthält.

5. Verwendung der Erdalkali-Alumo-Borosilicatgläser nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche mit hoher chemischer Oberflächenhomogenität und hoher Kristallisationsstabilität, mit niedriger thermischer Ausdehnung von $\alpha_{20/300} < 4,0 \times 10^{-6} \times K^{-1}$, mit hoher thermischer Beständigkeit von StP (Strain Point/unterer Kühlpunkt) $> 650^\circ C$, AP (Annealing Point/oberer Kühlpunkt) $> 700^\circ C$, SP (Softening Point / Erweichungspunkt) $> 930^\circ C$, WP (Working Point/Verarbeitungspunkt) $< 1350^\circ C$, mit hoher chemischer Beständigkeit, geringer Dichte von $\rho \leq 2,6 \text{ g/cm}^3$ und niedriger Schmelztemperatur von $< 1600/1650^\circ C$ allgemein als Substrat, vorrangig jedoch als Substrat für flat panel displays, die in der Computerindustrie z. B. als Flüssigkristallanzeigen (LCD) mit aktiver Matrix oder in der Photovoltaik als Dünnschichtsolarzellen ausgeführt werden, aber auch als Substrate für Farbfilter, Sensoren und andere optische oder Dünnschichtüberzüge bzw. als Masken verwendet werden.

- Leerseite -